

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-139596

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

C30B 29/28

(21)Application number : 08-296020

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 08.11.1996

(72)Inventor : KAWASAKI KATSUMI
OIDO ATSUSHI

(54) SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a bismuth-substd. rare earth garnet single crystal free from crystal defects or cracks by using an oxide single crystal having a specified compsn. containing Ca, Cd, etc., Nb, Ta, etc., and Ga, Al, Fe, etc., as a substrate for liquid phase epitaxial growing.

SOLUTION: A single crystal substrate having the compsn. expressed by formula I (M1 is Ca, Sr, Cd or Mn, M2 is Nb, Ta or Sb, M3 is Ca, Al, Fe, Ge, Si or V, and x, y, z satisfy the ranges of formula II) is used to form a bismuth-substd. rare earth iron garnet single crystal by liquid phase epitaxial growing. The production method of the single crystal substrate is not limited, and for example, a seed crystal is dipped in a fused material having the compsn. of the formula in such a manner that the crystalline direction <111> of the seed crystal is perpendicular to the liquid surface, and then the crystal is drawn, sliced, polished and etched. The substrate and the bismuth-substd. rare earth iron garnet single crystal film have good matching of lattices and almost similar coeffs. of linear thermal expansion so that a good film forming state can be obtd. The substrate used has 0.1 to 1.5mm thickness.



I

$$2. \quad 9 < x < 3. \quad 1$$

$$1. \quad 6 < y < 1. \quad 8$$

$$3. \quad 1 < z < 3. \quad 3)$$

II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the single crystal substrate used in order to control generating of a crystal defect and curvature, a crack, etc. and to carry out liquid phase epitaxial growth of the new single crystal substrate for carrying out liquid phase epitaxial growth of the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal, and the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film used for Faraday rotator etc. in more detail to high quality.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, utilization of the communication system using an optical fiber is advanced quickly. This is because the fiber-optics-communication system has the advantage which can transmit mass data by low loss at high speed compared with the conventional telecommunication system. In this fiber-optics-communication system, although it is generally known that the semiconductor laser of the light source will be influenced sensitively and will become instability by the extraneous light, in order for not only a near end but the reflected light from a far edge to come to affect semiconductor laser, therefore to avoid the effect of this reflected light with low-loss-izing of fiber optics communication, use of an optical isolator is tried. Although this optical isolator generally consists of a polarizer, Faraday rotator, and an analyzer and passes the light of the forward direction by low loss, it has the function which prevents passage of the incident light from hard flow.

[0003] Generally as such an optical isolator, an optical circulator, and an ingredient of Faraday rotator used for an optical field sensor etc., that to which epitaxial growth of the magnetic garnet single crystal film was carried out is used on the single crystal substrate. In order to wish a big Faraday-rotation multiplier to the magnetic garnet single crystal film grown up on a substrate that the necessary Faraday effect is acquired and to form the good single crystal film with epitaxial growth, in the temperature region from membrane formation temperature to a room temperature, it becomes a requirement that the lattice constant difference between a substrate single crystal and the single crystal film which grows is small as much as possible.

[0004] It is known that the Faraday-rotation multiplier of the magnetic garnet single crystal film will increase remarkably by permuting a part of rare earth component with a bismuth. In order that the increment in the amount of bismuth permutations may bring the increment in the lattice constant of the magnetic garnet single crystal film to coincidence, the gadolinium gallium garnet (it outlines Following GGG) which the bigger lattice constant was required also of the substrate ingredient used for membrane formation, for example, added calcium, Zr, Mg, etc., and enlarged the lattice constant is used as a single crystal substrate (JP,60-4583,B).

[0005] However, on the GGG single crystal substrate which added this calcium, Zr, Mg, etc., when it was going to grow up a bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal in the shape of a thick film (for example, 200 micrometers or more), it was easy to produce curvature, a crack, etc. on the substrate and single crystal film under membrane formation and after membrane formation, and had become the cause of the yield fall at the time of membrane formation and processing.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made for the purpose of offering the single crystal substrate for making the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal of

the shape of a thick film without generating, such as a crystal defect, and curvature, a crack, form with liquid phase epitaxial growth.

[0007]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention persons' repeating research wholeheartedly about the single crystal substrate which gives the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal of the shape of a good thick film of quality, the single crystal substrate which has a specific presentation is a temperature field from a room temperature to 850 degrees C. The line coefficient of thermal expansion within the field which intersects perpendicularly with crystal orientation $\langle 111 \rangle$ has a value very near a bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal, When forming the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of the thick film of 200 micrometers or more of thickness especially, and on the conditions of 1.5mm or less of substrate thickness Based on a header and this knowledge, it came to complete this invention for enabling growth of the good bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of crystal quality, without a crack etc. arising on a substrate or the single crystal film.

[0008] Namely, this invention is a substrate for carrying out liquid phase epitaxial growth of the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal, and is general formula $M_1xM_2yM_3zO_{12}$.

(I)

(At least one sort of metals with which M1 in a formula was chosen from calcium, Sr, Cd, and Mn, at least one sort of metals with which M2 was chosen from Nb, Ta, and Sb, and M3 are at least one sort of metals chosen from Ga, aluminum, Fe, germanium, Si, and V, and x, and y and z are the number of the range shown below.)

$2.9 < x < 3.11$, $1.6 < y < 1.83$, $1 < z < 3.3$)

It is characterized by coming out and having the presentation expressed, and the single crystal substrate which has the thickness of 0.1-1.5mm preferably is offered.

[0009]

[Embodiment of the Invention] The single crystal substrate of this invention is a substrate for using, when carrying out liquid phase epitaxial growth of the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal. Therefore, grid adjustment with the single crystal with which the single crystal substrate of this invention is formed on it has well the description that a line coefficient of thermal expansion is close to it of the single crystal film.

[0010] In said general formula (I), although M1 is a metal chosen from calcium, Sr, Cd, and Mn, what exists in stability by valence 2+, can take the coordination number 8, and is in the range whose ionic radius in this condition is 0.96-1.26Å is desirable. Next, although M2 is a metal chosen from Nb, Ta, and Sb, what exists in stability by valence 5+, can take the coordination number 6, and is in the range whose ionic radius in this condition is 0.60-0.64Å is desirable. Moreover, although M3 is a metal chosen from Ga, aluminum, Fe, germanium, Si, and V, what exists in stability by valence 3+, 4+, or 5+, can take the coordination number 4, and is in the range whose ionic radius in this condition is 0.26-0.49Å is desirable. in addition, ["AKUTA crystal (Acta Cryst.) and A32" which is the value of the effective ionic radius as which these ionic radii were determined by Shannon (R. D.Shannon), 751, and reference (1976) --]. These M1, M2, and M3 may be an independent metal, respectively, and they may be the combination of two or more sorts of metals. Furthermore, within the limits of under 50 atomic %, the coordination number 8 can be taken preferably and the metal of M1 can permute [which was chosen in the presentation from calcium or Sr, the replaceable metal M4, for example, Cd, Mn, K, Na, Li, Pb, Ba, Mg, Fe, and Co, a rare earth metal, and Bi] a part of the at least one sort if needed, in order to adjust a valence and a lattice constant. Moreover, M2 is the range under of 50 atomic % like the case of M1. The part is set to the presentation. Nb, Ta or Sb, and the replaceable metal M5, for example, Zn, The coordination number 6 can be taken preferably and it can permute [which was chosen / at least one sort of / from Mg, Mn, nickel, Cu, Cr, Co, Ga, Fe, aluminum, V, Sc, In, Ti, Zr, Si, and Sn]. A line coefficient of thermal expansion approximates such a single crystal substrate of a presentation with it of the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal formed on it, and its grid adjustment with this single crystal is good. That 1.67-1.72, and whose z 2.98-3.02y are the number of the range of 3.15-3.21 especially for x is suitable. That is, in room temperature -850 degree C, such a line coefficient of thermal expansion of the single crystal substrate of a presentation is about $1.07 \times 10^{-5}/\text{degree C}$, and is approximated very much to line

coefficient-of-thermal-expansion $1.08 \times 10^{-5}/\text{degree-C}$ [of the same temperature requirement of the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film] - $1.10 \times 10^{-5}/\text{degree C}$.

[0011] Moreover, although there is especially no limit about the thickness of this single crystal substrate, when thickness forms the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of a thick film 200 micrometers or more, it is the point that generating of the crack of the substrate at the time of membrane formation and the single crystal film, curvature, etc. is controlled, and the good single crystal film of quality is obtained, and it is good to carry out to 1.5mm or less in thickness. If the thickness of a single crystal substrate exceeds 1.5mm, the inclination which generating of a crack increases near the interface of a substrate and the single crystal film with the increment in thickness will be seen. The growth conditions under membrane formation always do not necessarily serve as homogeneity within a growth interface, but this is considered to be because for fluctuation of a local lattice constant to take place in a field. To the local stress concentration accompanying this lattice constant fluctuation, when substrate thickness is thin, relaxation of stress is obtained by producing a partial variation rate, but when substrate thickness is thickened, a partial variation rate is also controlled, and ****-stress relaxation is not obtained, but it is thought that stress is eased by the crack. Moreover, since the mechanical strength of a substrate will be small and handling nature will worsen if the thickness of a substrate is too thin not much, a thing with a thickness of 0.1mm or more is desirable.

[0012] About the manufacture approach of the single crystal substrate of this invention, there is especially no limit and it can adopt the approach commonly used in manufacture of a GGG single crystal substrate etc. conventionally. For example, the homogeneous melting mixture which contains one sort or the metal chosen two or more sorts at a respectively predetermined rate, respectively out of the metal shown by the metal shown by M4 used [out of the metal shown by the metal shown by the metal shown by M1 / in / first / said general formula (I) / and M2 and M3] by one sort or the metal chosen two or more sorts, and the case, respectively and M5 is prepared. Subsequently, the polycrystalline substance is made to form into this melting mixture by pulling up carrying out the dipping of the GGG seed crystal for example, whose direction of a major axis is $\langle 111 \rangle$ perpendicularly to an oil level, and rotating it slowly.

[0013] Since many cracks exist in this polycrystalline substance, after choosing a single crystal part without a crack from that inside and checking crystal orientation, the single crystal with which a crack does not exist is made to form into the above-mentioned melting mixture again as a seed crystal by pulling up making [carry out a dipping so that crystal orientation $\langle 111 \rangle$ may become perpendicular to an oil level, and] it rotate slowly. Next, after cutting this single crystal in predetermined thickness at the growth direction and a perpendicular and carrying out mirror polishing of both sides, the single crystal substrate of this invention is obtained by carrying out etching processing with a heat phosphoric acid etc.

[0014] Thus, as a bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal prepared on the obtained single crystal substrate, it is general formula $\text{Bi}m\text{R}3\text{-}m\text{Fe}5\text{-}n\text{MnO}12$. (II)

(R in a formula is at least one sort of metals with which at least one sort of a rare earth metal and M were chosen from Ga, aluminum, In, Sc, Si, Ti, germanium, and Mg, and m and n are the number of the range shown below.)

$0 < m < 3.00 \leq n \leq 1.5$

It comes out and there is a thing of the presentation expressed.

[0015] As a rare earth metal shown by R in said general formula (II), Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, etc. are mentioned, for example, and one sort of these may be contained and may be contained two or more sorts. In this single crystal, some rare earth metals shown by said R are permuted by the bismuth, the rate of the permutation by this bismuth is expressed with m, and although the range of the value of this m is $0 < m < 3.0$, since the line coefficient of thermal expansion of a single crystal and the line coefficient of thermal expansion of a single crystal substrate become what was approximated extremely when it is especially in the range of 0.5-1.5, it is advantageous. Moreover, M is Fe and a replaceable non-magnetic metal element, and it is Ga, aluminum, In, Sc, Si, Ti, germanium, and Mg, and one sort of these may be contained and may be contained two or more sorts. n is comparatively chosen in the range of the permutation, Fe of this non-magnetic metal element, which is 0-1.5.

[0016] As an approach of making the above-mentioned bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film forming on the single crystal substrate of this invention, liquid phase epitaxy is usually used. In order to make the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film form by this liquid phase epitaxy, the homogeneous melting mixture which contains the oxide of at least one sort of metals first chosen from (4) Ga used by the case, and aluminum, In, Sc, Si, Ti, germanium and Mg at a predetermined rate, respectively is prepared. [(1) bismuth oxide, at least one sort of rare earth metal oxides and (2) (3) iron oxide, and] Under the present circumstances, the low-melt point compound which a configuration element usually like lead oxide as a medium for a deposit does not mix into a single crystal is used. Moreover, boron oxide etc. may be made to contain as a crystal growth improver according to a request.

[0017] Next, epitaxial growth of the single crystal is carried out from this melting mixture on a substrate by carrying out the dipping of said single crystal substrate into this melting mixture. Although the temperature of the melting mixture in this case changes with presentations of raw material mixture etc., it is usually chosen in 600-1000 degrees C. Moreover, a substrate may be put into melting mixture and may carry out epitaxial growth, and epitaxial growth of it may be carried out, making it rotate suitably. When making it rotate, the rotational frequency has advantageous 10 - 200rpm extent. Moreover, a membrane formation rate is usually about 0.08-0.8micrometers/minute. Although dipping time amount changes with a membrane formation rate, desired thickness, etc. and cannot generally be defined, it is usually about 10 - 100 hours.

[0018] After pulling up a substrate from melting mixture after epitaxial growth termination and fully shaking off adhering melting mixture, it cools to a room temperature. Subsequently, it rinses and dries, after removing the solidification object of the melting mixture adhering to the single crystal film front face which carried out the dipping and which was formed into mineral-acid water solutions, such as aqua fortis. Thus, the range of the thickness of the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of the presentation expressed with said general formula (II) formed on the substrate is usually 100-1000 micrometers. Moreover, the line coefficient of thermal expansion is about $1.08 \times 10^{-5}/\text{degree-C}$ - $1.10 \times 10^{-5}/\text{degree C}$ in room temperature -850 degree C.

[0019] Thus, the crystal structure of a bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal and the presentation which were formed on the substrate can be identified by the component analysis by the X diffraction and fluorescence X rays etc., respectively. Moreover, the engine performance of this single crystal can be evaluated by preparing the nonreflective film in those both sides, and searching for a Faraday-rotation multiplier, transmission loss, the temperature characteristic, etc., after carrying out polish processing of this.

[0020]

[Effect of the Invention] If the liquid phase epitaxy of the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film is carried out on it using the single crystal substrate of this invention, generating of a substrate, the crack of the single crystal film, curvature, etc. will be controlled, and the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of the good thick film of quality will be obtained easily.

[0021]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0022] So that the presentation of example 1 melting liquid may serve as calcium_{3.00}Nb_{1.69}Ga_{3.19}O₁₂ CaCO₃, Nb₂O₅, and Ga₂O₃ are ****(ed), and it teaches into an iridium crucible. In the mixed-gas ambient atmosphere of nitrogen gas 98 capacity % and oxygen gas 2 capacity % After heating at about 1450 degrees C by RF induction and carrying out melting, the direction of a major axis carries out the dipping of the GGG seed crystal of 5mm prismatic form which is <111> to this melting liquid perpendicularly to an oil level. When this was pulled up by 2mm/o'clock in rate under rotation of 20rpm, the polycrystalline substance with which many cracks exist in the whole was obtained.

[0023] The transparent single crystal with which a crack does not exist in the whole at all shortly when could dip [that crystal orientation <111> becomes / as opposed to / again / as a seed crystal after choosing a transparent single crystal part without the crack out of this polycrystalline substance and checking crystal orientation with a RAW camera / an oil level / perpendicular at the above-

mentioned melting liquid, and], it was made to attribute and this was pulled up by 3mm/o'clock in rate under rotation of 40rpm was obtained. Next, when the sample of 1g of each abbreviation was started from the upper part and the lower part of this crystal and quantitative analysis was carried out about each component metallic element with RF joint induction plasma-emission-spectrometry equipment, it was checked that the crystal upper part and the crystal lower part have the presentation of calcium_{3.00}Nb_{1.69}Ga_{3.19}O₁₂.

[0024] After cutting the obtained single crystal in predetermined thickness at the growth direction and the perpendicular and carrying out mirror polishing of both sides, etching processing was carried out with the heat phosphoric acid, and the single crystal substrate for bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal membrane formation was produced. The line coefficient of thermal expansion (α) in room temperature -850 degree C of this single crystal substrate was $1.07 \times 10^{-5}/\text{degree C}$.

[0025] Tb₂O₃ 14.110g, Nd₂O₃ 1.521g, B-2O₃ 46.45g, Fe₂O₃ 148.82g, PbO 1054.4g, and Bi₂O₃ 965.8g were put into the crucible made from example 2 platinum, after fusing and stirring and homogenizing at about 1000 degrees C, the temperature was lowered at the rate of 120 degrees C/hr, and the 828-degree C supersaturation condition was held. Subsequently, carrying out the dipping of the calcium_{3.00}Nb_{1.69}Ga_{3.19}O₁₂ single-crystal substrate obtained in the example 1 of 0.6mm of substrate thickness, and rotating a substrate by 100rpm, liquid phase epitaxial growth of the single crystal film was carried out for 35 hours, and the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of 520 micrometers of thickness was made to form on a substrate into this melting liquid.

[0026] As for generating of a crack, both the obtained single crystal film and a single crystal substrate were not accepted. When the presentation of this single crystal film was analyzed with the fluorescent X-ray method, it was Bi_{0.9}Tb_{2.0}Nd_{0.1}Fe_{5.0}O₁₂. Moreover, when polish processing of the above-mentioned single crystal film was carried out, the nonreflective film was attached to both sides and the transmission loss and the temperature characteristic in a faraday's rotation angle with a wavelength of 1.55 micrometers and faraday's rotation angle 45deg were evaluated, the Faraday-rotation multiplier was [0.14dB and the temperature characteristic of 0.0982deg/mum and a transmission loss] 0.045 deg(s)/degrees C. Furthermore, the line coefficient of thermal expansion (α) in room temperature -850 degree C of this single crystal film was $1.08 \times 10^{-5}/\text{degree C}$.

[0027] Ho₂O₃ 5.747g, Gd₂O₃ 6.724g, B-2O₃ 43.21g, Fe₂O₃ 126.84g, PbO 989.6g, and Bi₂O₃ 826.4g were put into the crucible made from example 3 platinum, after fusing and stirring and homogenizing at about 1000 degrees C, the temperature was lowered at the rate of 120 degrees C/hr, and the 832-degree C supersaturation condition was held. Subsequently, carrying out the dipping of the calcium_{3.00}Nb_{1.69}Ga_{3.19}O₁₂ single-crystal substrate obtained in the example 1 of 0.6mm of substrate thickness, and rotating a substrate by 100rpm, liquid phase epitaxial growth of the single crystal film was carried out for 30 hours, and the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of 470 micrometers of thickness was made to form on a substrate into this melting liquid.

[0028] As for generating of a crack, both the obtained single crystal film and a single crystal substrate were not accepted. When the presentation of this single crystal film was analyzed with the fluorescent X-ray method, it was Bi_{1.1}Gd_{1.1}Ho_{0.8}Fe_{5.0}O₁₂. Moreover, when polish processing of the above-mentioned single crystal film was carried out, the nonreflective film was attached to both sides and the transmission loss and the temperature characteristic in a faraday's rotation angle with a wavelength of 1.55 micrometers and faraday's rotation angle 45deg were evaluated, the Faraday-rotation multiplier was [0.03dB and the temperature characteristic of 0.119deg/mum and a transmission loss] 0.065 deg(s)/degrees C. Furthermore, the line coefficient of thermal expansion (α) in room temperature -850 degree C of this single crystal film was $1.10 \times 10^{-5}/\text{degree C}$.

[0029] It carried out like the example 2 and the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of 535 micrometers of thickness was made to form on a substrate in example 4 example 2 except having changed substrate thickness into 0.3mm. As for generating of a crack, both the obtained single crystal film and a single crystal substrate were not accepted.

[0030] It carried out like the example 2 and the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of 530 micrometers of thickness was made to form on a substrate in example 5 example

2 except having changed substrate thickness into 1.2mm. As for generating of a crack, both the obtained single crystal film and a single crystal substrate were not accepted.

[0031] It carried out like the example 2 and the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of 520 micrometers of thickness was made to form on a substrate in example 6 example 2 except having changed substrate thickness into 2.4mm. Generating of a total of three cracks was accepted in the periphery section by the side of a single crystal substrate, and the obtained single crystal film side periphery section.

[0032] Tb₂O₃ 15.059g, Nd₂O₃ 1.464g, B-2O₃ 47.55g, Fe₂O₃ 157.76g, PbO 1082.6g, and Bi₂O₃ 940.8g were put into the crucible made from example of comparison 1 platinum, after fusing and stirring and homogenizing at about 1000 degrees C, the temperature was lowered at the rate of 120 degrees C/hr, and the 839-degree C supersaturation condition was held. Subsequently, the dipping of the CaMgZr addition GGG (Gd₂.65calcium0.35Ga4.05Mg0.3Zr 0.65O₁₂) single crystal substrate of 0.6mm of substrate thickness was carried out, liquid phase epitaxial growth of the single crystal film was carried out for 35 hours, rotating a substrate by 100rpm, and the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of 490 micrometers of thickness was made to form on a substrate into this melting liquid. Generating of a total of six cracks was accepted in the periphery section by the side of a single crystal substrate and a center section, and the obtained single crystal film side periphery section.

[0033] Moreover, when the presentation of this single crystal film was analyzed with the fluorescent X-ray method, it was Bi_{0.7}Tb_{2.2}Nd_{0.1}Fe_{5.0}O₁₂. Furthermore, the line coefficients of thermal expansion (alpha) in room temperature -850 degree C of the obtained single crystal film and the used single crystal substrate were $1.08 \times 10^{-5}/\text{degree C}$ and $0.87 \times 10^{-5}/\text{degree C}$, respectively.

[0034] Ho₂O₃ 6.172g, Gd₂O₃ 7.158g, B-2O₃ 41.58g, Fe₂O₃ 138.59g, PbO 1002.3g, and Bi₂O₃ 810.1g were put into the crucible made from example of comparison 2 platinum, after fusing and stirring and homogenizing at about 1000 degrees C, the temperature was lowered at the rate of 120 degrees C/hr, and the 850-degree C supersaturation condition was held. Subsequently, carrying out the dipping of the CaMgZr addition GGG (Gd₂.65calcium0.35Ga4.05Mg0.3Zr 0.65O₁₂) single crystal substrate of 0.6mm of substrate thickness, and rotating a substrate by 100rpm, liquid phase epitaxial growth of the single crystal film was carried out for 30 hours, and the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of 485 micrometers of thickness was made to form on a substrate into this melting liquid. Generating of a total of seven cracks was accepted in the periphery section by the side of a single crystal substrate and a center section, and the obtained single crystal film side periphery section. Moreover, when the presentation of this single crystal film was analyzed with the fluorescent X-ray method, it was Bi_{1.0}Gd_{1.0}Ho_{1.0}Fe_{5.0}O₁₂. Furthermore, the line coefficient of thermal expansion (alpha) in room temperature -850 degree C of the obtained single crystal film was $1.10 \times 10^{-5}/\text{degree C}$.

[0035] It carried out like the example 1 of a comparison, and the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of 495 micrometers of thickness was made to form on a substrate in the example 1 of example of comparison 3 comparison except having changed substrate thickness into 0.3mm. Generating of a total of seven cracks was accepted in the periphery section by the side of a single crystal substrate and a center section, and the obtained single crystal film side periphery section.

[0036] It carried out like the example 1 of a comparison, and the bismuth permutation rare earth iron garnet single crystal film of 480 micrometers of thickness was made to form on a substrate in the example 1 of example of comparison 4 comparison except having changed substrate thickness into 1.2mm. Generating of a total of eight cracks was accepted in the periphery section by the side of a single crystal substrate and a center section, and the obtained single crystal film side periphery section. The above result is collectively shown in Table 1 and 2.

[0037]

[Table 1]

		組 成	室温～850℃線熱 膨張係数 (α)
実施例 2	単結晶基板	$\text{Ca}_{3.00}\text{Nb}_{1.69}\text{Ga}_{3.19}\text{O}_{12}$	$1.07 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$
	単結晶膜	$\text{Bi}_{0.8}\text{Tb}_{2.0}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{5.0}\text{O}_{12}$	$1.08 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$
実施例 3	単結晶基板	$\text{Ca}_{3.00}\text{Nb}_{1.69}\text{Ga}_{3.19}\text{O}_{12}$	$1.07 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$
	単結晶膜	$\text{Bi}_{1.1}\text{Gd}_{1.1}\text{Ho}_{0.8}\text{Fe}_{5.0}\text{O}_{12}$	$1.10 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$
比較例 1	単結晶基板	$\text{Gd}_{2.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Ga}_{4.05}\text{Mg}_{0.30}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_{12}$	$0.87 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$
	単結晶膜	$\text{Bi}_{0.7}\text{Tb}_{2.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{5.0}\text{O}_{12}$	$1.08 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$
比較例 2	単結晶基板	$\text{Gd}_{2.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Ga}_{4.05}\text{Mg}_{0.30}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_{12}$	$0.87 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$
	単結晶膜	$\text{Bi}_{1.0}\text{Gd}_{1.0}\text{Ho}_{1.0}\text{Fe}_{5.0}\text{O}_{12}$	$1.10 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$

[0038]

[Table 2]

	単結晶基板		合計クラック数
	種類	厚さ(mm)	
実施例 2	基板 I	0.6	0
実施例 3	基板 I	0.6	0
実施例 4	基板 I	0.3	0
実施例 5	基板 I	1.2	0
実施例 6	基板 I	2.4	3
比較例 1	基板 I I	0.6	6
比較例 2	基板 I I	0.6	7
比較例 3	基板 I I	0.3	7
比較例 4	基板 I I	1.2	8

[0039] [Note] Substrate I:calcium_{3.00}Nb_{1.69}Ga_{3.19}O₁₂ substrate
 II:Gd_{2.65}calcium_{0.35}Ga_{4.05}Mg_{0.30}Zr_{0.65}O₁₂

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a substrate for carrying out liquid phase epitaxial growth of the bismuth permutite rare earth iron garnet single crystal. general formula $M_1xM_2yM_3zO_{12}$ (at least one sort of metals with which M_1 in a formula was chosen from calcium, Sr, Cd, and Mn --) At least one sort of metals with which M_2 was chosen from Nb, Ta, and Sb, and M_3 are at least one sort of metals chosen from Ga, aluminum, Fe, germanium, Si, and V, and x , and y and z are the number of the range shown below.

$2.9 < x < 3.1$ $1.6 < y < 1.8$ $3.1 < z < 3.3$

The single crystal substrate characterized by coming out and having the presentation expressed.

[Claim 2] The single crystal substrate according to claim 1 $1.67-1.72$, and whose z $2.98-3.02$ are the number of the range of $3.15-3.21$ in an empirical formula for x .

[Claim 3] The single crystal substrate according to claim 1 or 2 whose thickness is $0.1-1.5$ mm.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-139596

(43)公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51)Int.Cl.⁶

C 3 0 B 29/28

識別記号

F I

C 3 0 B 29/28

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-296020

(22)出願日 平成8年(1996)11月8日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 川崎 克己

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 大井戸 敦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

(54)【発明の名称】 単結晶基板

(57)【要約】

【課題】 割れなどの発生のない厚膜状のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶を、液相エピタキシャル成長により形成させるための単結晶基板を提供する。

【解決手段】 一般式

$M^x M^y M^z O_{12}$

(式中の M^x はCa、Sr、Cd及びMnの中から選ばれた少なくとも1種の金属、 M^y はNb、Ta及びSbの中から選ばれた少なくとも1種の金属、 M^z はGa、Al、Fe、Ge、Si及びVの中から選ばれた少なくとも1種の金属であり、x、y及びzは以下に示す範囲の数である。

2. $9 < x < 3.1$

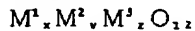
1. $6 < y < 1.8$

3. $1 < z < 3.3$)

で表わされる組成を有する単結晶基板とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶を液相エピタキシャル成長させるための基板であって、一般式



(式中の M^x はCa、Sr、Cd及びMnの中から選ばれた少なくとも1種の金属、 M^y はNb、Ta及びSbの中から選ばれた少なくとも1種の金属、 M^z はGa、Al、Fe、Ge、Si及びVの中から選ばれた少なくとも1種の金属であり、x、y及びzは以下に示す範囲の数である。

2. $9 < x < 3.1$

1. $6 < y < 1.8$

3. $1 < z < 3.3$)

で表わされる組成を有することを特徴とする単結晶基板。

【請求項2】 組成式において、xが2.98～3.02、yが1.67～1.72及びzが3.15～3.21の範囲の数である請求項1記載の単結晶基板。

【請求項3】 厚さが0.1～1.5mmである請求項1又は2記載の単結晶基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶を液相エピタキシャル成長させるための新規な単結晶基板、さらに詳しくは、ファラデー回転子などに用いられるビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を、結晶欠陥及び反りや割れなどの発生を抑制して、高品質に液相エピタキシャル成長させるために用いられる単結晶基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、光ファイバーを用いた通信システムの実用化が急速に進められている。これは、光ファイバー通信システムは、従来の電気通信システムに比べて、大容量のデータを高速に、かつ低損失で伝送できる利点を有しているからである。この光ファイバー通信システムにおいては、光源の半導体レーザーは、外部光によって敏感に影響を受け不安定になることが一般に知られているが、光ファイバー通信の低損失化に伴い、近端だけでなく、遠端からの反射光も半導体レーザーに影響を及ぼすようになり、したがって、この反射光の影響を避けるために、光アイソレータの使用が試みられている。この光アイソレータは、一般に偏光子、ファラデー回転子及び検光子から構成されており、順方向の光を低損失で通過させるが、逆方向からの入射光の通過を阻止する機能を有している。

【0003】このような光アイソレータや、光サーキュレータや、光磁界センサーなどに用いられるファラデー回転子の材料としては、一般に、単結晶基板上に磁性ガーネット単結晶膜をエピタキシャル成長させたものが用

いられている。基板上に成長させる磁性ガーネット単結晶膜には、所要のファラデー効果が得られるように大きなファラデー回転係数が望まれ、またエピタキシャル成長によって良質の単結晶膜を成膜するためには、成膜温度から室温までの温度域において、基板単結晶と成長する単結晶膜との間の格子定数差が極力小さいことが必要条件となる。

【0004】磁性ガーネット単結晶膜のファラデー回転係数は、希土類成分の一部をビスマスで置換することにより著しく増加することが知られている。ビスマス置換量の増加は、同時に磁性ガーネット単結晶膜の格子定数の増加をもたらすため、成膜に用いる基板材料にもより大きな格子定数が要求され、例えばCa、Zr、Mgなどを添加して格子定数を大きくしたガドリニウム・ガリウムガーネット（以下GGGと略記する）が単結晶基板として用いられている（特公昭60-4583号公報）。

【0005】しかしながら、このCa、Zr、Mgなどを添加したGGG単結晶基板上に、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶を厚膜状に（例えば200μm以上）成長させようとした場合、成膜中及び成膜後の基板や単結晶膜に反りや割れなどを生じやすく、成膜時及び加工時の歩留り低下の原因となっていた。

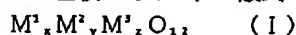
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、結晶欠陥や反り、割れなどの発生のない厚膜状のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶を、液相エピタキシャル成長により形成させるための単結晶基板を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、品質の良好な厚膜状のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶を与える単結晶基板について鋭意研究を重ねた結果、特定の組成を有する単結晶基板が、室温から850℃までの温度領域で、結晶方位<111>に直交する面内の線熱膨張係数がビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶に極めて近い値をもつこと、そして、特に膜厚200μm以上の厚膜のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を成膜する場合、基板厚1.5mm以下の条件で、基板や単結晶膜に割れなどが生じることなく、結晶品質の良好なビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜の成長を可能にすることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶を液相エピタキシャル成長させるための基板であって、一般式



(式中の M^x はCa、Sr、Cd及びMnの中から選ばれた少なくとも1種の金属、 M^y はNb、Ta及びSbの中から選ばれた少なくとも1種の金属、 M^z はGa、

Al、Fe、Ge、Si及びVの中から選ばれた少なくとも1種の金属であり、x、y及びzは以下に示す範囲の数である。

2. $9 < x < 3.1$
 1. $6 < y < 1.8$
 3. $1 < z < 3.3$

で表わされる組成を有することを特徴とし、好ましくは0.1~1.5mmの厚さをもつ単結晶基板を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の単結晶基板は、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶を液相エピタキシャル成長させる場合に用いるための基板である。したがって、本発明の単結晶基板は、その上に形成される単結晶との格子整合性が良く、かつ線熱膨張係数が、単結晶膜のそれに近いという特徴を有する。

【0010】前記一般式(1)において、M¹はCa、Sr、Cd及びMnの中から選ばれる金属であるが、価数2+で安定に存在し、配位数8を取ることができ、この状態でのイオン半径が0.96~1.26Åの範囲にあるものが好ましい。次に、M²はNb、Ta及びSbの中から選ばれる金属であるが、価数5+で安定に存在し、配位数6を取ることができ、この状態でのイオン半径が0.60~0.64Åの範囲にあるものが好ましい。また、M³はGa、Al、Fe、Ge、Si及びVの中から選ばれる金属であるが、価数3+、4+又は5+で安定に存在し、配位数4を取ることができ、この状態でのイオン半径が0.26~0.49Åの範囲にあるものが好ましい。なお、これらのイオン半径は、シャノン(R. D. Shannon)により定められた有効イオン半径の値である[「アクタ・クリスタル(Acta Cryst.), A32, 751, (1976)参照]。これらのM¹、M²及びM³はそれぞれ単独の金属であってもよいし、また2種以上の金属の組み合わせであってもよい。さらに、M³の金属は、価数及び格子定数を調整するために、必要に応じ、50アトミック%未満の範囲内でその一部を、その組成においてCa又はSrと置換可能な金属M⁴例えばCd、Mn、K、Na、Li、Pb、Ba、Mg、Fe、Co、希土類金属及びBiの中から選ばれた少なくとも1種、好ましくは配位数8を取りうるもので置換することができる。また、M¹は、M²の場合と同じように、50アトミック%未満の範囲で、その一部を、その組成において、Nb、Ta又はSbと置換可能な金属M⁵例えばZn、Mg、Mn、Ni、Cu、Cr、Co、Ga、Fe、Al、V、Sc、In、Ti、Zr、Si及びSnの中から選ばれた少なくとも1種、好ましくは配位数6を取りうるもので置換することができる。このような組成の単結晶基板は、線熱膨張係数が、その上に形成されるビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶のそれと近似し、また、この

単結晶との格子整合性が良好である。特にxが2.98~3.02、yが1.67~1.72及びzが3.15~3.21の範囲の数であるものが好適である。すなわち、このような組成の単結晶基板の線熱膨張係数は、室温~850℃において、 $1.07 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 程度であり、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜の同じ温度範囲の線熱膨張係数 $1.08 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \sim 1.10 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ に非常に近似している。

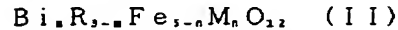
【0011】また、この単結晶基板の厚さについては特に制限はないが、膜厚が200μm以上の厚膜のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を成膜する場合には、成膜時における基板及び単結晶膜の割れや反りなどの発生が抑制され、品質の良好な単結晶膜が得られる点で、厚さ1.5mm以下にするのが良い。単結晶基板の厚さが1.5mmを超えると、厚さの増加に伴い基板と単結晶膜の界面近傍でクラックの発生が増加する傾向がみられる。これは、成膜中の成長条件が、成長界面内で必ずしも常に均一とはならず、面内で局所的な格子定数の変動が起ることによると思われる。この格子定数変動に伴う局所的な応力集中に対し、基板厚が薄い場合、部分的な変位を生じることによって応力の緩和が得られるが、基板厚を厚くした場合、部分的な変位も抑制され、極所的な応力緩和が得られず、クラックによって応力が緩和されると考えられる。また、基板の厚さがあまり薄すぎると基板の機械的強度が小さくて、取扱性が悪くなるので、厚さ0.1mm以上のものが好ましい。

【0012】本発明の単結晶基板の製造方法については特に制限はなく、従来GGG単結晶基板などの製造において慣用されている方法を採用することができる。例えば、まず、前記一般式(1)におけるM¹で示される金属、M²で示される金属及びM³で示される金属の中から、それぞれ1種又は2種以上選ばれた金属と、場合により用いられるM⁴で示される金属及びM⁵で示される金属の中から、それぞれ1種又は2種以上選ばれた金属とを、それぞれ所定の割合で含有する均質な熔融混合物を調製する。次いで、この熔融混合物中に、例えば長軸方向が<111>であるGGG種子結晶などを液面に対して垂直に浸せきし、ゆっくり回転させながら引き上げることにより、多結晶体を形成させる。

【0013】この多結晶体にはクラックが多数存在するので、その中からクラックのない単結晶部分を選択し、結晶方位を確認したのち、種子結晶として、再度上記熔融混合物中に、結晶方位<111>が液面に対して垂直になるように浸せきし、ゆっくり回転させながら引き上げることにより、クラックの存在しない単結晶を形成させる。次に、この単結晶を成長方向と垂直に所定の厚さに切断し、両面を鏡面研磨したのち、例えば熱リン酸などでエッチング処理することにより、本発明の単結晶基板が得られる。

【0014】このようにして得られた単結晶基板上に設

けられるビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶としては、一般式



(式中のRは希土類金属の少なくとも1種、MはGa、Al、In、Sc、Si、Ti、Ge及びMgの中から選ばれた少なくとも1種の金属であり、m及びnは以下に示す範囲の数である。

$$0 < m < 3.0$$

$$0 \leq n \leq 1.5$$

で表わされる組成のものがある。

【0015】前記一般式(II)においてRで示される希土類金属としては、例えばY、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどが挙げられ、これらは1種含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよい。この単結晶においては、前記Rで示される希土類金属の一部はビスマスで置換されており、このビスマスによる置換の割合はmで表われ、このmの値は、 $0 < m < 3.0$ の範囲であるが、特に0.5～1.5の範囲にある場合、単結晶の線熱膨張係数と単結晶基板の線熱膨張係数とが極めて近似したものになるので、有利である。また、MはFeと置換可能な非磁性金属元素で、Ga、Al、In、Sc、Si、Ti、Ge、Mgであり、これらは1種含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。この非磁性金属元素のFeとの置換の割合nは0～1.5の範囲で選ばれる。

【0016】本発明の単結晶基板上に、上記ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させる方法としては、通常液相エピタキシャル成長法が用いられる。この液相エピタキシャル成長法により、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させるには、例えば、まず、(1)酸化ビスマスと(2)少なくとも1種の希土類金属酸化物と(3)酸化鉄と場合により用いられる(4)Ga、Al、In、Sc、Si、Ti、Ge及びMgの中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物とを、それぞれ所定の割合で含有する均質な熔融混合物を調製する。この際、通常析出用媒質として酸化鉛のような構成元素が単結晶中に混入してこない低融点化合物を用いる。また、所望に応じ結晶成長向上剤として酸化ホウ素などを含有させてもよい。

【0017】次に、この熔融混合物中に、前記単結晶基板を浸せきすることにより、基板上に該熔融混合物から単結晶をエピタキシャル成長させる。この際の熔融混合物の温度は、原料混合物の組成などにより異なるが、通常は600～1000℃の範囲で選ばれる。また、基板は、熔融混合物中に静置してエピタキシャル成長させてもよいし、適当に回転させながらエピタキシャル成長させてもよい。回転させる場合、その回転数は10～200rpm程度が有利である。また、成膜速度は、通常0.08～0.8μm/分程度である。浸せき時間は、

成膜速度及び所望の膜厚などにより異なり、一概に定めることはできないが、通常は、10～100時間程度である。

【0018】エピタキシャル成長終了後、基板を熔融混合物から引き上げ、付着している熔融混合物を十分に振り切ったのち、室温まで冷却する。次いで、希硝酸などの鉱酸水溶液中に浸せきして、形成した単結晶膜表面に付着している熔融混合物の固化物を取り除いたのち、水洗、乾燥する。このようにして、基板上に形成された、前記一般式(II)で表わされる組成のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜の厚さは通常100～1000μmの範囲である。また、その線熱膨張係数は、室温～850℃において、 $1.08 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C} \sim 1.10 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 程度である。

【0019】このようにして、基板上に形成されたビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶の結晶構造及び組成は、それぞれX線回折及び蛍光X線による組成分析などにより同定することができる。また、この単結晶の性能は、これを研磨加工処理したのち、その両面に無反射膜を設け、ファラデー回転係数、透過損失及び温度特性などを求めることにより、評価することができる。

【0020】

【発明の効果】本発明の単結晶基板を用いて、その上にビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を液相エピタキシャル成長法させると、基板や単結晶膜の割れや反りなどの発生が抑制され、品質の良好な厚膜のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜が容易に得られる。

【0021】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0022】実施例1

熔融液の組成が $\text{Ca}_{1.00}\text{Nb}_{1.00}\text{Ga}_{1.1}\text{O}_{12}$ となるように、 CaCO_3 、 Nb_2O_5 及び Ga_2O_3 を秤取してイリジウムルツボ中に仕込み、窒素ガス98容量%と酸素ガス2容量%との混合ガス雰囲気中で、高周波誘導により約1450℃に加熱して溶融させたのち、この熔融液に長軸方向が<111>である5mm角柱状のGGG種子結晶を液面に対し垂直に浸せきし、これを20rpmの回転下に2mm/時の速度で引き上げたところ、全体にクラックが多数存在する多結晶体が得られた。

【0023】この多結晶体の中からクラックのない透明な単結晶部分を選択し、ラウエカメラによって結晶方位を確認したのち、種子結晶として再度上記熔融液に、結晶方位<111>が液面に対し垂直になるよう浸せきさせ、これを40rpmの回転下に3mm/時の速度で引き上げたところ、今度は全体にクラックの全く存在しない透明な単結晶が得られた。次にこの結晶の上部と下部から各約1gの試料を切出し、高周波結合誘導プラズマ発光分析装置で各成分金属元素について定量分析を行っ

たところ、結晶上部及び結晶下部共に、 $\text{Ca}_{1.00}\text{Nb}_{1.00}\text{Ga}_{1.10}\text{O}_{12}$ の組成を有することが確認された。

【0024】得られた単結晶を成長方向と垂直に所定の厚さに切断し、両面を鏡面研磨したのち、熱リン酸でエッチング処理して、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶成膜用の単結晶基板を作製した。この単結晶基板の室温 $\sim 850^\circ\text{C}$ における線熱膨張係数 (α) は $1.07 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ であった。

【0025】実施例2

白金製ルツボに、 Tb_2O_3 14.110 g、 Nd_2O_3 1.521 g、 B_2O_3 46.45 g、 Fe_2O_3 148.82 g、 PbO 1054.4 g及び Bi_2O_3 965.8 gを入れ、約 1000°C で熔融し、かきまぜて均質化したのち、 $120^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で降温して、 828°C の過飽和状態を保持した。次いで、この熔融液中に、基板厚0.6 mmの実施例1で得られた $\text{Ca}_{1.00}\text{Nb}_{1.00}\text{Ga}_{1.10}\text{O}_{12}$ 単結晶基板を浸せきし、100 rpmで基板を回転させながら、単結晶膜を35時間液相エピタキシャル成長させ、基板上に膜厚 $520 \mu\text{m}$ のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させた。

【0026】得られた単結晶膜及び単結晶基板の両方共、クラックの発生は認められなかった。この単結晶膜の組成を蛍光X線法により分析したところ、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Tb}_{1.0}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{12}$ であった。また、上記単結晶膜を研磨加工し、両面に無反射膜を付けて波長 $1.55 \mu\text{m}$ のファラデー回転角、ファラデー回転角 45deg での透過損失及び温度特性を評価したところ、ファラデー回転係数は $0.0982 \text{deg}/\mu\text{m}$ 、透過損失は 0.14dB 、温度特性は $0.045 \text{deg}/^\circ\text{C}$ であった。さらに、この単結晶膜の室温 $\sim 850^\circ\text{C}$ における線熱膨張係数 (α) は $1.08 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ であった。

【0027】実施例3

白金製ルツボに、 Ho_2O_3 5.747 g、 Gd_2O_3 6.724 g、 B_2O_3 43.21 g、 Fe_2O_3 126.84 g、 PbO 989.6 g、 Bi_2O_3 826.4 gを入れ、約 1000°C で熔融し、かきまぜて均質化したのち、 $120^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で降温して、 832°C の過飽和状態を保持した。次いで、この熔融液中に、基板厚0.6 mmの実施例1で得られた $\text{Ca}_{1.00}\text{Nb}_{1.00}\text{Ga}_{1.10}\text{O}_{12}$ 単結晶基板を浸せきし、100 rpmで基板を回転させながら、単結晶膜を30時間液相エピタキシャル成長させ、基板上に膜厚 $470 \mu\text{m}$ のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させた。

【0028】得られた単結晶膜及び単結晶基板の両方共、クラックの発生は認められなかった。この単結晶膜の組成を蛍光X線法により分析したところ、 $\text{Bi}_{1.1}\text{Gd}_{1.1}\text{Ho}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{12}$ であった。また、上記単結晶膜を研磨加工し、両面に無反射膜を付けて波長 $1.55 \mu\text{m}$ のファラデー回転角、ファラデー回転角 45deg での透過損失及び温度特性を評価したところ、ファラデー

一回転係数は $0.119 \text{deg}/\mu\text{m}$ 、透過損失は 0.03dB 、温度特性は $0.065 \text{deg}/^\circ\text{C}$ であった。さらに、この単結晶膜の室温 $\sim 850^\circ\text{C}$ における線熱膨張係数 (α) は $1.10 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ であった。

【0029】実施例4

実施例2において、基板厚を0.3 mmに変更した以外は、実施例2と同様に実施して、基板上に膜厚 $535 \mu\text{m}$ のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させた。得られた単結晶膜及び単結晶基板の両方共、クラックの発生は認められなかった。

【0030】実施例5

実施例2において、基板厚を1.2 mmに変更した以外は、実施例2と同様に実施して、基板上に膜厚 $530 \mu\text{m}$ のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させた。得られた単結晶膜及び単結晶基板の両方共、クラックの発生は認められなかった。

【0031】実施例6

実施例2において、基板厚を2.4 mmに変更した以外は、実施例2と同様に実施して、基板上に膜厚 $520 \mu\text{m}$ のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させた。単結晶基板側の外周部と得られた単結晶膜側外周部に計3か所のクラックの発生が認められた。

【0032】比較例1

白金製ルツボに、 Tb_2O_3 15.059 g、 Nd_2O_3 1.464 g、 B_2O_3 47.55 g、 Fe_2O_3 157.76 g、 PbO 1082.6 g及び Bi_2O_3 940.8 gを入れ、約 1000°C で熔融し、かきまぜて均質化したのち、 $120^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で降温して、 839°C の過飽和状態を保持した。次いで、この熔融液中に、基板厚0.6 mmの CaMgZr 添加GGG($\text{Gd}_{2.00}\text{Ca}_{0.99}\text{Ga}_{1.00}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.99}\text{O}_{12}$)単結晶基板を浸せきし、100 rpmで基板を回転させながら単結晶膜を35時間液相エピタキシャル成長させ、基板上に膜厚 $490 \mu\text{m}$ のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させた。単結晶基板側の外周部及び中央部と、得られた単結晶膜側外周部に、計6か所のクラックの発生が認められた。

【0033】また、この単結晶膜の組成を蛍光X線法により分析したところ、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Tb}_{1.0}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{12}$ であった。さらに、得られた単結晶膜及び用いた単結晶基板の室温 $\sim 850^\circ\text{C}$ における線熱膨張係数 (α) は、それぞれ $1.08 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 及び $0.87 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ であった。

【0034】比較例2

白金製ルツボに、 Ho_2O_3 6.172 g、 Gd_2O_3 7.158 g、 B_2O_3 41.58 g、 Fe_2O_3 138.59 g、 PbO 1002.3 g及び Bi_2O_3 810.1 gを入れ、約 1000°C で熔融し、かきまぜて均質化したのち、 $120^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で降温して、 850°C の過飽和状態を保持した。次いで、この熔融液中

に、基板厚0.6mmのCaMgZr添加GGG($Gd_{2.0}, Ca_{0.5}, Ga_{4.0}, Mg_{0.5}, Zr_{0.5}, O_{12}$)単結晶基板を浸せし、100rpmで基板を回転させながら、単結晶膜を30時間液相エピタキシャル成長させ、基板上に膜厚485 μm のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させた。単結晶基板側の外周部及び中央部と、得られた単結晶膜側外周部に計7か所のクラックの発生が認められた。また、この単結晶膜の組成を蛍光X線法により分析したところ、 $Bi_{1.0}Gd_{1.0}Ho_{1.0}Fe_{5.0}O_{12}$ であった。さらに、得られた単結晶膜の室温～850℃における線熱膨張係数(α)は $1.10 \times 10^{-5}/^{\circ}C$ であった。

【0035】比較例3

比較例1において、基板厚を0.3mmに変更した以外*

*は、比較例1と同様に実施して、基板上に膜厚495 μm のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させた。単結晶基板側の外周部及び中央部と、得られた単結晶膜側外周部に、計7か所のクラックの発生が認められた。

【0036】比較例4

比較例1において、基板厚を1.2mmに変更した以外は、比較例1と同様に実施して、基板上に膜厚480 μm のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させた。単結晶基板側の外周部及び中央部と、得られた単結晶膜側外周部に、計8か所のクラックの発生が認められた。以上の結果を表1及び表2にまとめて示す。

【0037】

【表1】

		組 成	室温～850℃線熱膨張係数(α)
実施例2	単結晶基板	$Ca_{0.0}Nb_{1.0}Ga_{3.0}O_{12}$	$1.07 \times 10^{-5}/^{\circ}C$
	単結晶膜	$Bi_{0.0}Tb_{2.0}Nd_{0.1}Fe_{5.0}O_{12}$	$1.08 \times 10^{-5}/^{\circ}C$
実施例3	単結晶基板	$Ca_{0.0}Nb_{1.0}Ga_{3.0}O_{12}$	$1.07 \times 10^{-5}/^{\circ}C$
	単結晶膜	$Bi_{1.0}Gd_{1.0}Ho_{0.0}Fe_{5.0}O_{12}$	$1.10 \times 10^{-5}/^{\circ}C$
比較例1	単結晶基板	$Gd_{2.05}Ca_{0.35}Ga_{4.05}Mg_{0.30}Zr_{0.05}O_{12}$	$0.87 \times 10^{-5}/^{\circ}C$
	単結晶膜	$Bi_{0.7}Tb_{2.2}Nd_{0.1}Fe_{5.0}O_{12}$	$1.08 \times 10^{-5}/^{\circ}C$
比較例2	単結晶基板	$Gd_{2.05}Ca_{0.35}Ga_{4.05}Mg_{0.30}Zr_{0.05}O_{12}$	$0.87 \times 10^{-5}/^{\circ}C$
	単結晶膜	$Bi_{1.0}Gd_{1.0}Ho_{1.0}Fe_{5.0}O_{12}$	$1.10 \times 10^{-5}/^{\circ}C$

【0038】

※ ※ 【表2】

	単結晶基板		合計クラック数
	種類	厚さ(mm)	
実施例2	基板I	0.6	0
実施例3	基板I	0.6	0
実施例4	基板I	0.3	0
実施例5	基板I	1.2	0
実施例6	基板I	2.4	3
比較例1	基板II	0.6	6
比較例2	基板II	0.6	7
比較例3	基板II	0.3	7
比較例4	基板II	1.2	8

【0039】【注】 基板I： $Ca_{0.0}Nb_{1.0}Ga_{3.0}O_{12}$

基板II： $Gd_{2.05}Ca_{0.35}Ga_{4.05}Mg_{0.30}Zr_{0.05}O_{12}$